

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-337087

(43)Date of publication of application : 25.11.1992

(51)Int.Cl. C23F 1/00
C23F 1/00
C25D 13/00
H01J 9/14

(21)Application number : 03-136917

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1991

(72)Inventor : KATO MASARU
NIITSUMA HIROSHI
TAGUCHI HIROKANE
NAKAGAWA OSAHIRO

(54) PRODUCTION OF FINE-PERFORATED PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the fine-perforated plate for which an anion type negative electrodeposition coating material which allows the formation of fine pores to a large area with high accuracy and has excellent preservable stability without handling harmful materials is used.

CONSTITUTION: An etching resist film is formed by an electrodeposition coating method using a photopolymerizable base polymer having 5000 to 50000 weight- average mol.wt., 0.5 to 3.0meq/g acid value, 0.3 to 5.0meq/g unsaturation equiv., and $\geq 20^{\circ}$ C glass transition temp. and the anion type negative electrodeposition wating material contg. photo initiator in the process for producing the fine- perforated plate by forming the etching resist film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-337087

(43) 公開日 平成4年(1992)11月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 1/00	1 0 2	7179-4K		
	C	7179-4K		
C 2 5 D 13/00	3 0 5 A	7179-4K		
H 0 1 J 9/14	G	9058-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-136917	(71) 出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月14日	(72) 発明者	加藤 勝 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72) 発明者	新妻 裕志 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細有孔板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 有害物質を取り扱うことなく、大面積に高い精度で微細な孔を形成でき、また保存安定性に優れたアニオンタイプネガ型電着塗料を使用した微細有孔板の製造方法を提供する。

【構成】 エッチングレジスト膜を形成させて行う微細有孔板の製造方法において、重量平均分子量が5千～5万であり、酸価が0.5～3.0 meq/gであり、不飽和当量が0.3～5.0 meq/gであり、ガラス転移温度が20℃以上である光重合性ベースポリマー及び光開始剤を含有するアニオンタイプネガ型電着塗料を用いて電着塗装法によりエッチングレジスト膜を形成させることを特徴とする微細有孔板の製造方法。

(2)

特開平4-337087

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エッチングレジスト膜を形成させて行う微細有孔板の製造方法において、重量平均分子量が5千～5万であり、酸価が0.5～3.0meq/gであり、不飽和当量が0.3～5.0meq/gであり、ガラス転移温度が20℃以上である光重合性ベースポリマー及び光開始剤を含有するアニオンタイプネガ型電着塗料を用いて電着塗法によりエッチングレジスト膜を形成させることを特徴とする微細有孔板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラーテレビ用シャドウマスクに代表される微細有孔板の製造方法に関し、更に詳しくは、大きな面積を有する板に微細な孔を高い精度で空けることができ、かつ廃液処理の問題がなく、安全性の高い製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、微細有孔板であるカラーテレビ用シャドウマスクを得るには、エッチングレジスト膜を基材上に形成することが必要であり、エッチングレジスト膜は、例えば以下のようにして形成される。即ち、基材である鉄材或いはアンバー材に水溶性ポリマー及び重クロム酸アンモニウムからなるネガ型の水溶性レジスト液を塗布、乾燥後、ネガフィルムを密着させ、紫外線を露光することにより、必要な部分を硬化させ、未露光部分のみを水洗にて除去すること（現像）によりエッチングレジスト膜を作製している。エッチングレジスト膜を形成するための水溶性ポリマーとしては、カゼイン、ゼラチン及びポリビニルアルコールなどがある。

【0003】 近年、テレビの高精細化及び大画面化の進展によって、シャドウマスクに対して、さらに大面積に精度よく微細な孔を作製することが要求されるようになってきたが、水溶性レジスト液の塗装方法は、ディッピングによるものがほとんどであるため、均一な厚みのレジスト膜を形成することが難しく、精度よく微細な孔を形成することが困難であるという問題がある。また、水溶性レジスト液を用いると、現像液廃液中には有害な6価クロムが含まれており、廃液処理に手間が掛かるばかりでなく、作業中の安全衛生の面でも問題がある。更に又、水溶性レジスト液は、暗所でも架橋反応が進行し、保存安定性が悪いという問題もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題を解決し、有害物質を取り扱うことなく、大面積に高い精度で微細な孔を形成でき、また保存安定性に優れたアニオンタイプネガ型電着塗料を使用した微細有孔板の製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために種々検討した結果、重量平均分子量、酸価、不飽和当

2

量及びガラス転移温度の各特性値が特定の範囲内にある光重合性ベースポリマーを主成分とするアニオンタイプネガ型電着塗料を用いると、全ての課題が解決され、かつ要求される諸性能を具備したエッチングレジスト膜を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、エッチングレジスト膜を形成させて行う微細有孔板の製造方法において、重量平均分子量が5千～5万であり、酸価が0.5～3.0meq/gであり、不飽和当量が0.3～5.0meq/gであり、ガラス転移温度が20℃以上である光重合性ベースポリマー及び光開始剤を含有するアニオンタイプネガ型電着塗料を用いて電着塗法によりエッチングレジスト膜を形成させることを特徴とする微細有孔板の製造方法である。

【0006】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いる電着塗料は、光重合性ベースポリマー及び光重合開始剤を含有するものであり、さらにエチレン性不飽和化合物を併用することによって、感光性などの種々の所望特性を電着塗膜に付与することができる。以下、各成分、電着塗料の調整方法及びエッチングレジスト膜の形成方法等について説明する。なお、本明細書において（メタ）アクリル酸はアクリル酸及び／又はメタクリル酸を表し、（メタ）アクリレートはアクリレート及び／又はメタクリレートを表す。

【0007】 ○光重合性ベースポリマー

光重合性ベースポリマーは、エッチングレジスト膜の物性及び電着浴の安定性を支配する最も重要な成分であり、分子内にカルボキシル基及びエチレン性二重結合を有している。カルボキシル基は、電着塗料をアニオンタイプとするために、また電着塗膜をアルカリ現像性とするために必要な官能基であり、エチレン性二重結合はベースポリマーに光重合性を付与するために必要である。光重合性ベースポリマーにカルボキシル基を導入する好ましい化合物として例えば（メタ）アクリル酸があり、光重合性ベースポリマーにエチレン性二重結合を導入する好ましい化合物として例えばアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グリシジル及びアリールグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物がある。

【0008】 本発明における光重合性ベースポリマーを得るには、カルボキシル基を導入するための単量体以外に、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類及び（メタ）アクリロニトリル並びに（メタ）アクリルアミド等のアクリル酸誘導体からなる不飽和単量体を共重合させることができ、場合によりスチレン、酢酸ビニル等の他のビニル基含有不飽和単量体を共重合させることができ、このようにして得たポリマーにグリシジル基含有不飽和化合物を付加

3

させれば良い。これらの単量体及び化合物の仕込み比及び重合条件を適宜選択することにより、所望の重量平均分子量、酸価、不飽和当量及びガラス転移温度を有する光重合性ベースポリマーを得ることができる。

【0009】本発明の目的を達成するためには、このようにして得られる光重合性ベースポリマーは次の特性値を有していなければならない。

- ・5千～5万の重量平均分子量
- ・0.5～3.0 meq/gの酸価
- ・0.3～5.0 meq/gの不飽和当量
- ・20℃以上のガラス転移温度

【0010】重量平均分子量は、現像性、電着浴の安定性及びクーロン効率などの点から、5千～5万であることが必要である。5万より大きいと、クーロン効率が低下したり、現像性、特に未露光部の溶解性が悪くなる。また、5千より小さいと、現像時に露光部の溶解がおこるためパターン形状が変形したり、また電着浴中に沈降が生じ易くなり、電着浴の安定性が低下する。

【0011】酸価は、クーロン効率及び露光部の現像時における耐溶解性などの点から、0.5～3.0 meq/gであることが必要である。3.0 meq/gより大きいと、電着時にクーロン効率が低下するだけでなく、現像時に露光部の溶解が著しくなる。また0.5 meq/gより小さいと、未露光部の溶解性が低下してその剥離除去を良好に行えなくなり、また電着浴の安定性も低下する。

【0012】不飽和当量は、レジストパターン精度、露光部の現像時における耐溶解性などの点から0.3～5.0 meq/gであることが必要である。5.0 meq/gより大きいと、未露光部の溶解性が低下し、またエッチングレジスト膜の剥離時間が長くなり、エッチングレジスト膜の剥離膜がフレーク状とならない。また、0.3 meq/gより小さいと露光部の現像時における耐溶解性が悪くなる。

【0013】ガラス転移温度は、電着塗膜の粘着特性を満足させるため、20℃以上であることが必要である。20℃未満の場合、電着塗膜にベタつきがあるためネガフィルムを所定の位置に密着させて露光することが困難となる。一方、100℃より高いと電着が困難となり、所望の膜厚を有する電着塗膜を得るために時間がかかるようになるため、100℃以下であることが好ましい。なお、光重合性ベースポリマーにグリシジルメタクリレートのようなエチレン性二重結合を導入するに際して第3級アミンを触媒として使用すれば、電着浴の安定性はさらに良くなる。

【0014】○光重合開始剤

本発明における光重合開始剤は、紫外線等の照射によって効率よく光重合を行なうための成分であり、一般的な光重合開始剤はいずれも使用可能である。具体的な光重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェ

(3)

特開平4-337087

4

ノン類、ベンジルケタール類、アセトフェノン類、キサントン類、安息香酸エステル類、その他公知の光重合開始剤があり、その好ましい配合量は、樹脂固型分100重量部（以下単に部という）当たり、1～15部である。

【0015】○エチレン性不飽和化合物

感光性等の種々の所望特性を電着塗膜に付与するために、上記光重合性ベースポリマーと併用することができるエチレン性不飽和化合物としては、分子中に不飽和結合を2個以上有するものが良く、具体的な化合物としてジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどがあり、その好ましい配合量は、樹脂固型分100部当たり0～40部である。

【0016】○電着塗料の調製方法

本発明における光重合性ベースポリマー及び光開始剤を含有する組成物の水分散化は、光重合性ベースポリマーのカルボキシル基をアルカリで中和することによって行うもので、具体的な中和剤としては、トリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルカノールアミン類、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類及び苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物やアンモニア等があり、その使用量は光重合性ベースポリマーのカルボキシル基1当量に対して0.4～1.0当量の範囲が好ましい。アルカリ使用量が0.4当量よりも少なくなると、水分散性が低下するため電着浴に沈降物が生じ易くなり、1.0当量より多くなると電着塗装が困難になる恐れがある。

【0017】○エッチングレジスト膜の形成方法

かくして得た電着塗料を用いて、一般的な電着塗装法により電着塗膜を形成することができ、例えば以下のように電着塗装すれば良い。即ち、光重合性ベースポリマーの中和物を主成分とする電着浴をpH6.5～9.0、固型分濃度3～30重量%、好ましくは5～15重量%、浴温度15～30℃に管理する。ついで、この電着浴に、脱脂および除錆処理を施した鉄板を陽極として浸漬し、30～150 mA/dm²の電流密度で通電することによって電着塗装を行なう。この際、基材表面に塗膜が形成されるに従い、印加電圧は高くなる。この印加電圧が高すぎると塗膜に絶縁破壊が生じ、低すぎると所定の膜厚がえられなくなるので、印加電圧は40～400 Vに設定して電着塗装を行なうことが望ましい。また、通電時間は、1～5分が適当で、得られる膜厚は10～50 μmである。このようにして、大面積の基材にも均一な厚みのエッチングレジスト膜を所望の厚みに形成させることができる。上記のようにして電着塗装した後、電着浴から被塗物を引き上げて水洗した後、電着塗

5

膜中に含まれる水分を熱風などで除去し、温度100℃で5分間乾燥することにより、均一な厚みのエッチングレジスト膜を得る。

【0018】○露光

次に、真空装置を使って、このエッチングレジスト膜上にネガフィルムを密着させ、3kWの超高圧水銀灯等の紫外線照射装置を用いて露光し、露光部分を硬化させる。露光量は、パターン精度に影響するためエッチングレジスト膜の性質により最適化が必要があるが、およそ50~200mJ/cm²が適当である。50mJ/cm²より低い露光量では、現像時にパターンのかけなどが生じ、また200mJ/cm²より高い露光量では、ネガフィルムのパターンよりも太ってしまう恐れがある。

【0019】○現像

上記のようにして得たエッチングレジスト膜に炭酸ナトリウム水溶液等の弱アルカリ水溶液を接触させ、未露光部分を溶解除去することにより、所望のパターンを有するエッチングレジスト膜を得ることができる。パターンの孔径はおよそ40~300μmである。

【0020】○エッチング方法

その後、塩化第二鉄のような酸性エッチャントを用いて、基材を所定の深さまでエッチングする。その後、片面にアルカリ可溶性のマスキング材を塗布し、もう一方の側からエッチングを行い孔を貫通させる。その後、3%水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液でエッチングレジスト及びマスキング材を剥離して、微細有孔板を得る。本発明の方法を用いれば、大面積の基材にも均一な厚みのエッチングレジスト膜を容易に形成することができる。さらに、本発明に用いる電着塗料は、有害な重金属を含んでいないため、安全衛生上何の問題もなく、また保存安定性に優れている。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明する。

実施例1

45部のメチルメタクリレート、20部のイソブチルメタクリレート、15部のヒドロキシエチルメタクリレート、20部のアクリル酸及び2部のアゾビスイソブチロニトリルからなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持した110部のイソプロピルアルコールに5時間かけて滴下した。その後、1時間熟成し、更に0.5部のアゾビスイソブチロニトリルと10部のイソプロピルアルコールを加えて2時間熟成し、高酸価アクリル樹脂溶液を合成した。この高酸価アクリル樹脂溶液に空気を吹き込みながら、20部のグリシジルメタクリレート、触媒として0.7部のジメチルベンジルアミン、重合禁止剤として0.15部のフェノチアジンを加えて、温度80℃で12時間反応させて不揮発成分が50重量%の

(4)

特開平4-337087

6

光重合性ベースポリマー溶液を得た。この光重合性ベースポリマーは、酸価が0.74meq/gであり、光重合性ベースポリマーの重量平均分子量が38000であり、不飽和当量が1meq/gであり、ガラス転移温度が48℃であった。この光重合性ベースポリマー溶液138部に、33部のペンタエリスリトールトリアクリレート及び光開始剤として5部のイルガキュア907(チバガイギー製:α-アミノアセトフェノン)を、更に増感剤として2部のジメチルアミノ安息香酸エチルを加えて充分混合し、次に6部のトリエタノールアミンを加えて充分に中和し、不揮発成分の重量が10%となるように脱イオン水を加えてアニオンタイプネガ型電着塗料(pH7.2)を調製した。電着塗料の色は薄い赤色であった。

【0022】この電着塗料を用いて、30cm正方で板厚0.15mmのシャドウマスク用鉄材を陽極とし、SUS304製ステンレス板を陰極として、浴温度25℃、電流密度60mA/dm²に電流値を設定し、3分間通電することにより電着塗装を行った。電着塗装後、鉄材に析出した塗膜を水洗し、エアナイフで風乾した後、温度100℃で5分間加熱乾燥して、厚みが17μmで粘着性の無い平滑な塗膜を、鉄材の表裏両面に形成させた。次に、これらの各塗膜上にネガフィルムを真空装置によって密着させ、3KWの超高圧水銀灯を用いて、照射線量100mJ/cm²で露光を行った。続いて30℃、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像し、片側に小孔として直径60μm、反対側に大孔として80μmの円形の抜けパターン50万個を有するエッチングレジスト膜を形成した。その後比重1.49、温度40℃の塩化第二鉄水溶液を用いて腐食深度が約30μmになるまでエッチングを行った。次にスプレーガンによりマスキング材を小孔側に吹き付け3分間レベリングした後、オープン中90℃で5分間乾燥させた。更に比重1.49、温度50℃の塩化第二鉄溶液を用いて大孔側より、エッチングを行い孔を貫通させた。その後、50℃、3%のカセイソーダ水溶液を用いてエッチングレジスト膜およびマスキング材の剥離を行なった。その結果小孔側の直径が90μm、大孔側の直径が140μmの微細孔を均一に精度よく設けることができた。

【0023】また、建浴後の電着浴を褐色のポリ瓶に入れ、25℃のインキュベーター中に1カ月間保存し、全く同様の試験を行なったが、エッチングレジスト膜の感度、現像性などいずれも異常は認められず、建浴直後と同等の性能を示した。

【0024】

【発明の効果】本発明の方法は、大面積の鉄板に微細な孔を高精度で形成するのに有効な方法であり、カラーテレビ用シャドウマスクの製造方法に特に有用である。また、有害物質を取り扱うことがないので、安全衛生上の問題は一切なく、電着浴の保存安定性も優れており、実

用上多大な利点を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 田口 裕務

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(72)発明者 中川 修太

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内